

стойкости полимера, не вызывает дополнительного снижения его циклической трещиностойкости.

Объяснение «аномального» поведения ориентированного полимера при циклическом нагружении требует специального исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Curtis J. W., Treloar L. R. G.* Nature, 1968, v. 220, № 5162, p. 60.
2. *Broutman L. J., McGarry F. J.* J. Appl. Polymet Sci., 1965, v. 9, № 2, p. 609.
3. Френкель С. Я. В кн.: Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 505.
4. Роней М. В кн.: Разрушение / Под ред. Либовица Г. М.: Мир, 1976, т. 3, с. 473.
5. Лобасенок В. А., Алешин В. И., Кувшинский Е. В. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 1, с. 133.
6. Лобасенок В. А., Алешин В. И., Кувшинский Е. В. Физика твердого тела, 1971, т. 13, № 11, с. 4325.
7. Лебедева М. Ф., Попова Л. А., Алешин В. И., Аэро Э. Л., Кувшинский Е. В. Проблемы прочности, 1981, № 5, с. 47.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28.VI.1983

УДК 541.64:543.422.23

СПЕКТРЫ ЯМР ^{13}C ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ

*Грибанов А. В., Тээяэр Р. Э., Кольцов А. И.,
Сазанов Ю. Н., Липпмаа Э. Т.*

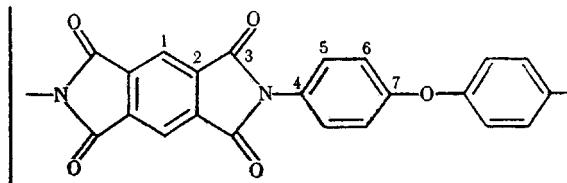
Большой интерес к структурным исследованиям полииimidов объясняется целым рядом уникальных свойств этого класса полимеров [1]. Однако использование такого прямого и высоконформативного метода, как спектроскопия ЯМР высокого разрешения, до настоящего времени носило довольно ограниченный характер вследствие нерастворимости и неплавкости большинства полииimidов. Известные литературные данные по спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения полииimidов относятся либо к модельным соединениям, либо к олигомерам.

Единственный опубликованный спектр ЯМР высокого разрешения полииimidной пленки Kapton (аналог пленки ПМ) состоит из довольно широких линий [2]. Кроме того, отнесение сигналов в указанной работе нам представляется недостаточно обоснованным, поскольку оно опирается на расчетные электронные плотности на атомах углерода и не вполне совпадает с литературными экспериментальными данными. Авторы не пытались подтвердить правильность своей расшифровки спектра изменением режимов его получения.

Особенность спектроскопии ЯМР — большая разница в ширине линий для одного и того же вещества в жидком и твердом состояниях. Причина заключается в том, что ядра вещества в твердой фазе испытывают сильное статическое магнитное взаимодействие. Изотропное быстрое движение частиц в жидкости усредняет диполь-дипольное взаимодействие и позволяет получить спектр высокого разрешения. Классический пример такого уширения — разница на шесть порядков между шириной сигнала воды и льда [3]. Благодаря быстрому развитию техники эксперимента ЯМР, в настоящее время имеется возможность получения спектров высокого

разрешения редких ядер (^{13}C , ^{29}Si и др.) для образцов, находящихся в твердой фазе. В таких приборах используют различные методики, в частности, вращение объекта исследования под «магическим углом» ($\beta=54^\circ 44'$) к оси магнитного поля спектрометра, позволяющие свести к нулю анизотропное уширение линий [4]. Дипольное уширение линий за счет взаимодействия с ядрами водорода усредняется к нулю сильным высокочастотным полем, воздействующим на протоны ^1H . При равенстве амплитуд обоих высокочастотных полей $\gamma_{\text{H}}\text{H}_0=\gamma_{\text{C}}\text{H}_0$ достигается еще значительный выигрыш в чувствительности метода вследствие резонансной передачи ядерной поляризации от распространенных ядер к редким ядрам [4, 5]. С помощью спектрометра ЯМР CXР-200 был исследован образец полиимидной пленки ПМ, выпускаемой промышленностью.

При сопоставлении структурного звена исследованного полиимida



со спектром высокого разрешения пленки ПМ (рисунок, *a*) можно провести полное отнесение различных атомов углерода полимера к линиям поглощения в спектре. Лит. данные [6–8] по модельным соединениям и близким по структуре олигомерам находятся в хорошем соответствии с полученными данными.

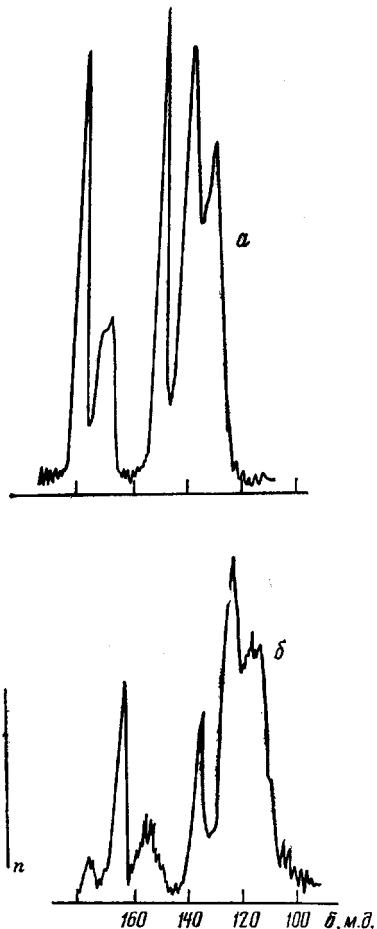
Атом углерода	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
Лит. данные [7, 8]	128–130	135	166	128	129	119	157
Наши данные	126,8	136,7	165,0	126,8	126,8	118,8	155–157

Некоторые расхождения в значениях хим. сдвигов обусловлены в основном переходом от раствора модельных соединений к конденсированному состоянию полимера. Сложная форма сигнала в области 155–157 м.д., по всей видимости, связана с неполной имидизацией промышленной пленки. Замыкание имидного цикла может повлиять на положение сигналов атомов C₇, которые располагаются в интервале 153–158 м.д. [7].

Правильность соотнесения спектральных полос подтверждается приблизительным соответствием интегральных интенсивностей числу резонирующих ядер в порядке убывания величины 2:1:2:4:2. На рисунке, *b* представлен спектр, снятый при тех же условиях, но без передачи поляризации.

Данное исследование показало, что метод спектроскопии высокого разрешения ЯМР ^{13}C в твердом теле может успешно решать структурные задачи для важного класса термостойких полимеров.

Авторы благодарят Ю. Д. Когана за любезно предоставленные образцы пленки ПМ.



Спектр ЯМР ^{13}C высокого разрешения пленки ПМ с передачей поляризации (*a*) и без передачи поляризации (*b*)

ЛИТЕРАТУРА

1. Адро́ва Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров. М.: Наука, 1968.
2. Havens J. R., Ishida H., Koenig J. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1327.
3. Andrew E. R., Bradbury A., Eades R. G. Arch. sci., 1958, v. 11, p. 223.
4. Schaefer J., Stejskal E. O. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 4, p. 1031.
5. Lippmaa E., Alla M., Tuherm T. In: Magnetic Resonance and Related Phenomena / /Ed by Brügel H., Haussler K. H., Schweitzer D. Heidelberg: Groupement AMPERE, 1976, S. 113.
6. Урман Я. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1795.
7. Урман Я. Г., Чукуров А. М., Алексеева С. Г., Чудина Л. И., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 554.
8. Sechadrii K. S., Antonopoulos P. A., Heilman W. J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 8, p. 2649.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.VI.1983

Институт химической
и биологической физики АН ЭССР

УДК 541(24+64):542.954

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Тимофеева Г. И.,
Чеснокова А. Е., Кроян С. А., Кронгауз Е. С.,
Травникова А. П.

В настоящее время для синтеза полифенилхиноксалинов (ПФХ) наиболее широко используют метод одностадийной поликонденсации в растворе: низкотемпературную поликонденсацию в *m*-крезоле — в среде донора протонов [1], а также в среде хлорированных углеводородов или N-метилпирролидона с добавкой в качестве донора протонов метанола [2] и высокотемпературную поликонденсацию в среде N-метилпирролидона [3]. При первом и третьем вариантах синтез от начала до конца протекает в гомогенных условиях, а во втором случае с ростом ММ растворимость полимера в реакционной среде ухудшается (метанол является осадителем для ПФХ), полимер начинает выпадать в осадок, образуя вторую фазу, и дальнейший рост макромолекул протекает в гетерофазных условиях. Нами была доказана полная идентичность химического строения и конформации макромолекул ПФХ, синтезированных методом низкотемпературной поликонденсации в различных средах [4]. При этом в гетерофазных условиях формируется более узкое ММР, чем наиболее вероятное распределение, а в гомогенных условиях в среде *m*-крезола экспериментально найденное ММР совпадает с наиболее вероятным. Повышение температуры синтеза ПФХ в растворе в среде N-метилпирролидона до 190° ведет к увеличению полидисперсности по сравнению с наиболее вероятным распределением и к отклонению конформации клубка от гауссовой.

Наряду с известными разработками синтеза ПФХ в среде растворителя недавно был предложен метод, базирующийся на термической поликонденсации тетрааминов с бис-(α -дикетонами) в отсутствие растворителя [5]. Цель данной работы — изучение некоторых закономерностей форми-